

일반강연 II-14

친수성 포스파젠 고분자를 이용한 금속이온 분리막 제조에 관한 연구

박재규, 권석기, 이병철
홍익대학교 과학기술대학 공업화학과

A Study on the Preparation of Metal-Ion Separation Membrane with Hydrophilic Polyphosphazenes

Jae-Kyu, Park, Suk-Ky, Kwon and Byung-Chul, Lee
Dept. of Industrial Chemistry, Hongik University, Chungnam 339-800, Korea

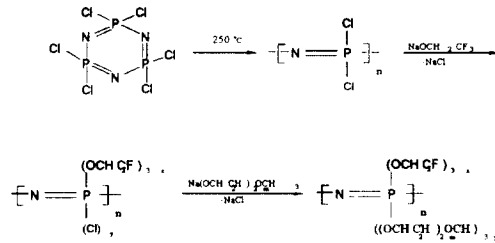
1. 서론

1960년 Allcock이 공기중에서 안정한 포스파젠고분자를 합성한 이래 포스파젠고분자는 열적, 화학적 안정성, 그리고 $-P=N-$ 골격에 다양한 측쇄를 부착함으로써 화학적으로 쉽게 고분자를 변형시킬 수 있다는 특징으로 인하여 이온교환막을 위한 기본고분자로 많은 관심을 끌고 있다.¹⁻²⁾ 1986년 MaCaffery 등은³⁾ trifluoro-ethoxy를 치환한 고분자막을 합성하여 고온 안정성에 대한 특성을 실험한바 있으며 1989년 Allen과 Macffrey 등은⁴⁾ bistrifluoroethoxy를 치환시킨 포스파젠고분자를 합성하여 Co와 Mn이 들어있는 용액으로부터 Cr을 분리하였다. 그러나 trifluoroethoxy가 치환된 막은 소수성의 특징을 보이기 때문에 친수성이 요하는 곳에서의 응용에는 사용할 수가 없었다. 친수성 포스파젠고분자의 합성의 경우는 1988년 Allcock과 Kwon등이 방사선을 이용하여 가교결합시켜 물에 녹지 않는 포스파젠 친수성 겔을 합성한 바 있으며⁵⁾ 1990년 Wycisk등은 포스파젠 고분자를 슬폰화시켜 친수성을 가진 이온교환막을 합성하였다. 특별히 포스파젠 분리막이 금속원소의 제거 및 농축에 사용되기 위해서는 다음의 몇 가지 특성을 가지고 있는 치환체가 포스파젠 주사슬에 부착되어야 한다. 첫째, 안정성이 뛰어나야 한다. 특별히 산이나 알카리에 의해 분해되지 않아야 한다. 둘째, 수용액상에서 물질전달이 잘 되게 하기 위해서는 친수성이 뛰어나야 한다. 셋째, 금속이온을 선택적으로 분리할 수 있는 금속선택적 특징을 지녀야 한다. 마지막으로 비결정성을 지녀 이온의 투과특성을 좋게 하여야 한다. 그러므로 본 연구는 우수한 안정성을 갖고 있는 포스파젠 고분자를 기본골격으로 하여 친수성이 좋으며 이온성고분자가 가져야 할 특성과 이온선택성 투과특성을 지닌 막을 제조하여 이들 막의 물성을 측정함으로써 우수한 이온교환막의 제조를 위한 설계조건을 제시하는데 그 목적이 있다.

2. 실험방법

2.1 이온교환막의 제조

선형 포스파젠 고분자는 염화 포스파젠 삼중체를 250℃에서 열 개환 중합하여 얻었다. 얻어진 고분자에 원하는 치환율 X만큼의 sodium trifluoroethoxide를 넣고 반응시켜 고분자를 얻은 다음 고분자에 과량의 sodium alkoxide를 반응시켜 최종적인 고분자를 얻었다. 단계적 합성과정에 대한 개요는 Scheme 1.에 나타내었다.



Scheme 1.

2.2 Polyphosphazene 고분자분리막의 제조 및 분리실험

얻어진 고분자 1.5g을 취하여 100ml용 플라스크에 넣고 THF 50ml를 가하여 교반시켜 완전하게 용해시킨 용액을 일정한 크기(가로 x 세로=7cm x 7cm)로 절단한 지지체인 screen sheet(polypropylene재질, pore size:105µm, open area:25%, mesh thickness:212µm)위에 도포시켜 298µm-343µm 두께의 막을 얻었다. 제조된 막의 두께 측정은 전자현미경사진을 이용하여 측정하였다

금속이온의 분리실험은 제작한 회분식 셀을 직렬로 연결하여 제조된 3종류의 막에 대해 동시에 수행하였다. 원액은 각각 0.01M Mn²⁺(Mn(NO₃)₂·H₂O), 0.01M Co²⁺(Co(NO₃)₂·6H₂O), 그리고 0.01M Cr³⁺(Cr(NO₃)₃·9H₂O) 농도의 수용액을 혼합하여 사용하였고 시간변화에 따른 이온의 투과량과 농도변화를 측정하였다. 원액쪽의 pH는 3.8로 유지시켰으며 온도변화는 25℃에서 60℃까지 4가지로 변화시켜 각 온도에서의 투과 실험을 행하였다. 시료는 30분간격으로 5ml씩 채취하여 원자흡광분석기(Shimadzu AA-646)를 이용하여 농도를 측정하였다.

확산계수의 비는 막의 금속이온의 분리특성을 평가하는데 중요한 자료가 되며 또한 막두께에 측정에 의한 산출 오차를 줄이 수 있는 방법이기 때문에 본 실험에서는 측정시료로부터 얻은 자료로부터 상대적 확산 계수의 비를 산출하였다. 본실험의 조건하에서 경막을 통한 물질 확산의 기본식은 다음과 같다.

$$D_i = \frac{F_i l}{C_1 - C_2} \quad (1)$$

여기서 D_i 는 확산계수이고 F_i 는 막을 통한 i 성분의 플럭스, l 은 막의 두께 그리고 C_{i1} 과 C_{i2} 는 각각 원액과 투과액의 농도이다.

같은 막을 통과하는 서로다른 두 종류의 성분들의 확산계수비는 다음과 같다.

$$\frac{D_i}{D_j} = \frac{F_i (C_{i1} - C_{i2})}{F_j (C_{j1} - C_{j2})} \quad (2)$$

3. 실험결과 및 고찰

3.1 포스파젠 고분자의 합성 및 분석

고분자합성에 따른 구조확인 은 적외선 분광기, 핵자기 공명 분석기, 그리고 원소 분석기를 이용해 이루어졌다. 먼저 ^{31}P NMR spectrum상에 나타난 peak 들의 위치와 크기를 비교하여 trifluoroethoxy 와 chlorine 그룹의 치환율을 구 하였으며 최종 고분자의 완전 치환정도는 ^{31}P NMR spectrum이 깨끗한 singlet이 얻어지는 것으로 확인 되었다. 적외선 분광 spectrum을 통해서 는 특 정 peak 를 확인하였다.<Table 1> 또한 각 고분자들에 대한 원소분석결과 들 을 <Table 2>에 나타내었다. 치환되지 않고 남아있는 염소의 양은 극히 적어 거의 나타나지 않았다.

Table 1. Characterization data for the polymers

Table 2. Elemental microanalysis data for the polymers

Polymer	^{31}P NMR ^a	FT-IR	MW (GPC)	Compounds	%C	%H	%N
$\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_x(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2)_y$ (P-1)	a singlet at -6.5	Aliphatic C-H at 2970cm^{-1} P-N stretch at 1240cm^{-1} C-O-C stretch at 1120cm^{-1}	5.2×10^4	$\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_x(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2)_y$ (P-1)	calcd 23.99 found 24.12	3.01 2.97	6.11 6.08
$\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_x(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_y(\text{OCH}_2\text{O})_z$ (P-2)	a singlet at -6.9	'	1.7×10^4	$\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_x(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_y(\text{OCH}_2\text{O})_z$ (P-2)	calcd 26.57 found 26.84	3.49 3.56	5.52 5.47
$\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_x(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_y(\text{OCH}_2\text{O})_z$ (P-3)	a singlet at -6.4	'	8.3×10^5	$\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_x(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_y(\text{OCH}_2\text{O})_z$ (P-3)	calcd 30.14 found 29.87	4.27 4.15	4.95 4.89

3.2 막분리 특성

PTFE(poly[bis(trifluoroethoxy)phosphazene])에 친수성그룹인 ethyleneoxy측쇄를 붙임으로써 전기음성도가 큰 불소그룹들에 의해 저지되는 이온의 확산이 촉진된다고 믿어진다. 측쇄길이가 서로 다른 세종류의 포스파젠 고분자에 대한 확산시험 결과 측쇄의 길이가 길어질수록 이온들의 투과특성이 증가하는 것을 알 수 있었는데 (Fig. 1) 이것은 측쇄의 길이가 증가함으로써 고분자의 이온전도도가 증가되며 고분자의 반복단위당 가지고 있을 수 있는 이온의 숫자의 증가되는 것이 원인이 된다고 사료된다. 그러나 측쇄의 길이가 너무 길면 측쇄그룹의 집적이 일어나며 또한 결정화도가 증가하기 때문에 무정형영역의 감소로 인한 투과량의 감소가 야기된다. 그러나 본 연구에서 합성한 고분자의 경우에는 ethyleneoxy의 반복단위가 1 ~ 3정도로 작기 때문에 그와 같은 현상은 관측되지 않았다. Co^{2+} , Mn^{2+} 그리고 Cr^{3+} 이온의 상대적 투

과 특성을 측정된 결과를 Cr^{3+} 이온의 경우 Co^{2+} , Mn^{2+} 이온들에 비해 대단히 작음을 알 수 있었으며 온도의 증가에 따라 선형적으로 증가됨을 알 수 있었다.(Fig. 2) 이와 같은 결과는 chromium hexahydrate의 경우 수용액상에서 고온 또는 염기가 존재하는 경우 커다란 고분자를 형성하는 hydroxyl이 형성되기 때문에 고분자를 형성하지 않는 Co^{2+} , Mn^{2+} 이온들에 비해 상대적으로 작은 것으로 사료된다.⁶⁾

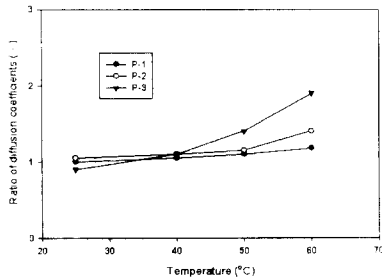


Fig. 1. Ratio of cobalt and chromium diffusion coefficients

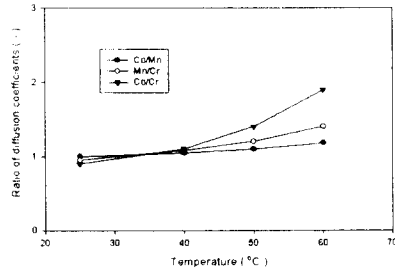


Fig. 2. Ratio of diffusion coefficient for P-3

4. 결론

친수성그룹인 ethyleneoxy측쇄가 치환된 친수성 포스파젠고분자를 합성하였다. 경막을 제조하여 Cr^{3+} , Co^{2+} , Mn^{2+} 이온의 이동을 측정된 결과 ethyleneoxy 측쇄의 길이가 증가함에 따라 이온의 투과특성이 증가됨을 알 수 있었으며 Cr^{3+} 이온의 투과특성은 수화로 인하여 Co^{2+} , Mn^{2+} 이온에 비해 상대적으로 작게 나타남을 알 수 있었다.

5. 참고문헌

1. H. R. Allcock and G. K. Dudley, *Macromolecules*, 29, 1313, 1996
2. H. R. Allcock; S. Z. Kuharick; C. R. Reed; *Macromolecules*, 29, 3384, 1996
3. R. R. McCaffery, R. E. McAttee, A. E. Grey, C. A. Allen, D. G. Cummings and A. D. Appelhans, *J. Membrane Sci.*, 28, 47, 1986
4. C. A. Allen, D. G. Cummings; R. P. McCaffrey, *J. Membrane Sci.*, 43, 217, 1989
5. H. R. Allcock; S. Kwon; G. H. Riding; R. J. Fitzpatrick; J. L. Bennett, *Biomaterials*, 9, 509, 1998
6. H. R. Allcock, S. J. M. O'Connor, D. L. Olmeijer, M. E. Napierala, and C. G. Cameron, *Macromolecules*, 29, 7544-7552, 1996